

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 29 525 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 29 525.4
㉑ Anmeldetag: 22. 7. 96
㉒ Offenlegungstag: 29. 1. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/12
C 08 L 61/14
C 09 J 133/12
C 09 D 125/02
C 09 D 133/04
C 09 D 135/00
C 09 D 131/02
C 04 B 24/30
// C 08 L 33/10, 33/08,
25/04, 31/02, 23/02,
39/06, C 08 G 10/04,
C 08 L 35/00, E 04 F
13/02

Dr. Sandor
ZKD/B-B 1
Tel. 52809

DE 196 29 525 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
⑦④ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦② Erfinder:
Pakusch, Joachim, Dr., 67065 Ludwigshafen, DE;
Angel, Maximilian, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;
Roser, Joachim, Dr., 68165 Mannheim, DE; Dragon,
Andree, 67346 Speyer, DE; Sack, Heinrich, 67454
Haßloch, DE

BAS 17

⑤④ Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Trocknungshilfsmittel

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Hilfsmittel bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen.
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisatpulvern durch Trocknung unter Verwendung der genannten Kondensationsprodukte, die durch das Verfahren erhältlichen Polymerisatpulver sowie deren Verwendung als Bindemittel.

DE 196 29 525 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Trocknungshilfsmittel, insbesondere bei der Sprühtrocknung wäßriger Polymerisatdispersionen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigem Medium redispersierbaren Polymerisatpulvern sowie die redispersierbaren Polymerisatpulver und ihre Verwendung.

Wäßrige Polymerisatdispersionen finden breite Anwendung, beispielsweise als Bindemittel, insbesondere für Kunstharzputze oder hochpigmentierte Innenfarben, Klebstoffe oder Beschichtungsmittel. Häufig ist es jedoch erwünscht, nicht die wäßrige Polymerisatdispersion, sondern das Polymerisat in Pulverform einzusetzen.

Um das Polymerisat in Pulverform zu erhalten, muß die Dispersion einem Trocknungsvorgang unterzogen werden, beispielsweise einer Sprühtrocknung oder auch einer Gefriertrocknung. Bei der Sprühtrocknung wird die Polymerisatdispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert, wobei die Trockenluft und die versprühte Dispersion vorzugsweise im Gleichstrom durch den Trockner geführt werden.

Das erhaltene Polymerisatpulver hat jedoch den Nachteil, daß seine Redispersierbarkeit in wäßrigem Medium im allgemeinen nicht voll zu befriedigen vermag, weil die bei der Redispersierung resultierende Polymerisatteilchen-Durchmesser-Verteilung in der Regel von derjenigen in der wäßrigen Ausgangsdispersion verschieden ist. Der Grund dafür liegt darin, daß wäßrige Polymerisatdispersionen im Unterschied zu Polymerisatlösungen keine thermodynamisch stabilen Systeme bilden. Vielmehr versucht das System, die Grenzfläche Polymerisat/Dispersiermedium durch Vereinigung von kleinen Primärteilchen zu größeren Sekundärteilchen (Stippen, Koagulat) zu verkleinern. Dies kann im Zustand der dispersen Verteilung im wäßrigem Medium durch Zusatz von Dispersiermitteln, wie Emulgatoren und Schutzkolloiden auch für längere Zeit verhindert werden. Bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen reicht nun aber die Wirkung der Dispersiermittel häufig nicht mehr aus und es kommt in bestimmtem Umfang zu irreversibler Sekundärteilchenbildung. Das heißt, die Sekundärteilchen bleiben bei der Redispersierung erhalten und mindern die anwendungstechnischen Eigenschaften der im Rahmen der Redispersierung erhältlichen wäßrigen Polymerisatdispersion.

Um die Sekundärteilchenbildung beim Trocknen zu verhindern oder zumindest zu reduzieren, ist es seit längerem bekannt, sogenannte Trocknungshilfsmittel einzusetzen. Diese werden vielfach als Sprühhilfsmittel bezeichnet, da die Sprühtrocknung die Bildung irreversibel agglomerierter Sekundärteilchen besonders fördert. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je niedriger die Glasübergangstemperatur (und damit die Erweichungstemperatur oder die Mindestfilmbildetemperatur) der Polymerteilchen ist, insbesondere dann, wenn sie unterhalb der Trocknungstemperatur liegt. Gleichzeitig mindern Trocknungshilfsmittel in der Regel die Ausbildung von an der Trocknerwand haftenbleibendem Polymerbelag und bewirken so eine Erhöhung der Pulverausbeute.

Die Verwendung von Trocknungshilfsmitteln ist aus zahlreichen Publikationen bekannt. So beschreibt die DE-A-24 45 813 ein in wäßrigen Systemen redispersierbares pulverförmiges Polymer, das als Trocknungshilfsmittel 1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen, sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsproduktes aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd enthält. Bei diesen Kondensationsprodukten handelt es sich insbesondere um Phenolsulfonsäure- oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate. Über das Molekulargewicht der verwendeten Kondensationsprodukte finden sich keine Angaben. Es wird darauf hingewiesen, daß die Trocknung der Polymerisatpulver bei Temperaturen unterhalb der Erweichungstemperatur durchgeführt werden soll.

Die EP-A-78 449 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von blockfesten, in Wasser redispersierbaren Polymerisatpulvern durch Sprühtrocknung von wäßrigen Dispersionen von Polymerisaten mit Glasübergangstemperaturen unterhalb 50°C. Die Dispersionen enthalten als Sprühhilfsmittel ein wasserlösliches Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder ein wasserlösliches Alkali- und/oder Erdalkalisalz eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes. Auch hier finden sich keine Angaben über das Molekulargewicht der verwendeten Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Auffällig ist die vergleichsweise große Menge an Sprühhilfsmittel bei alleiniger Verwendung der Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (30 Gew.-% in Bsp. 4, 50 Gew.-% in Bsp. 5, 30 Gew.-% in Bsp. 6, jeweils bezogen auf die Polymerisate). Dies führt zu einer negativen Beeinflussung der Bindemittleigenschaften der Polymerisatpulver, z. B. wird die Fließfähigkeit von damit gebundenen Massen in einem unerwünschten Maß erhöht (vgl. EP 407 889) oder das Abbindeverhalten zementöser Massen verzögert.

In ähnlicher Weise beschreibt die EP-A-407 889 die Verwendung eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes eines Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes als Sprühhilfsmittel zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren Polymerisatpulvern aus wäßrigen Polymerisatdispersionen. Auch hier finden sich keine Angaben über das Molekulargewicht der verwendeten Kondensationsprodukte.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Trocknungshilfsmittel zur Verfügung zu stellen, die es erlauben, aus Polymerisatdispersionen Polymerpulver herzustellen, die in Wasser gut redispersierbar sind und die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n < 1500$ als Trocknungshilfsmittel verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n < 1500$ Dalton oder deren Salzen als Hilfsmittel bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen.

Vorzugsweise weisen die Kondensationsprodukte mittlere Molekulargewichte M_n im Bereich von 500 bis 1500, vorzugsweise von 700 bis 1250 Dalton auf, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie, wie in den Beispielen bei der Herstellung der Sprühhilfsmittel beschrieben. Die Molekulargewichtsverteilung (definiert als

M_w/M_n) liegt im Bereich von 5 bis 15, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10. Der Anteil an Kondensaten mit Molmassen oberhalb 10 000 Dalton macht vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% des gesamten Kondensationsprodukts aus.

Die zur Anwendung kommenden Kondensationsprodukte sollten in der Regel nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% unumgesetzte Naphthalinsulfonsäure (α - und/oder β -Produkt) und nicht weniger als 75 Gew.-% Kondensate enthalten. Wird das Kondensationsprodukt in Form seiner Salze eingesetzt, verwendet man in der Regel Alkali- oder Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze, d. h. Salze mit Ammoniak oder organischen Aminen wie Triethanolamin, Diethanolamin oder Triethylamin. Bevorzugt werden die Erdalkalimetallsalze und insbesondere die Calciumsalze.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Trocknungshilfsmittel erfolgt in der Regel durch Kondensation von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd unter sauren, insbesondere schwefelsauren Reaktionsbedingungen. Dabei kann die Naphthalinsulfonsäure vorgelegt oder in situ durch Sulfonierung nach bekannten Methoden (vgl. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed, John Wiley, New York 1985, S. 473 ff. und dort zitierte Literatur) hergestellt werden. Vorzugsweise wird Naphthalinsulfonsäure in situ durch Sulfonierung mit Schwefelsäure, vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure, hergestellt. Die Kondensation erfolgt durch Umsetzung von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd unter sauren Reaktionsbedingungen, vorzugsweise unter schwefelsauren Reaktionsbedingungen, insbesondere in konzentrierter Schwefelsäure. Wird die Naphthalinsäure in situ hergestellt, leitet man die Kondensation durch Zugabe von Formaldehyd zum schwefelsauren Reaktionsgemisch ein. Das molare Verhältnis Formaldehyd : Naphthalinsulfonsäure liegt im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise im Bereich von 1 : 1,3 bis 1 : 1,7. Vorzugsweise wird Formaldehyd als wäßrige Lösung zugegeben. Um das gewünschte Molekulargewicht einzustellen, wird die Kondensationsreaktion in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 110°C, vorzugsweise bei etwa 100°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 3 bis 8 h, vorzugsweise 4 bis 6 h. Werden die Salze als Trocknungshilfsmittel gewünscht, wird im Anschluß an die Kondensation eine Neutralisation mit einem geeigneten basischen Metallsalz oder einem Amin durchgeführt, wobei sowohl Metallsalz oder Amin vorzugsweise als wäßrige Lösung oder Dispersion verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisatpulvers durch Trocknung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, wobei man als Trocknungshilfsmittel mindestens ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt der oben beschriebenen Art oder ein Salz davon verwendet. Bei alkalisch eingestellten Polymerisatdispersionen kommen die Kondensationsprodukte als Salz, bei sauer eingestellten Polymerisaten in der Säureform zur Anwendung.

Die zur Anwendung kommende Menge an Trocknungshilfsmitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerisates der Dispersion, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Trocknung von Polymerisatdispersionen, bei denen das Polymerisat eine Glasübergangstemperatur (DSC, midpoint temperature, ASTM D 3418-82) $\leq 65^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 50^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 25^\circ\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 0^\circ\text{C}$ aufweist. Im allgemeinen ist die Glasübergangstemperatur der Polymerisate $\geq -60^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\geq -40^\circ\text{C}$ und insbesondere $\geq -20^\circ\text{C}$.

Dabei ist es oft hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II)* 1, 123 [1956] und Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche 1, 2, \dots , n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, \dots , n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook* 3rd ed., J. Wiley, New York 1989 bekannt.

Vorzugsweise handelt es sich um Polymerisate, die aufgebaut sind aus:

- (a) 80 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter vinylaromatischen Verbindungen, Estern aus α,β -monoethylenisch ungesättigten C_3 – C_6 -Carbonsäuren und C_1 – C_{12} -Alkanolen, vorzugsweise C_1 – C_8 -Alkanolen, Vinyl- und Allylestern von C_1 – C_{12} -Carbonsäuren und Butadien, und
- (b) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines sonstigen Monomers, das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweist.

Hierbei beziehen sich die Ausdrücke C_n – C_m auf die im Rahmen der Erfindung mögliche Anzahl der Kohlenstoffe einer jeweiligen Verbindungsklasse. Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein. C_n – C_m -Alkylaryl steht für Arylgruppen die einen C_n – C_m -Alkylrest tragen.

Beispiele für vinylaromatische Verbindungen sind Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluole, wie o-Vinyltoluol.

Bei den Estern von α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren handelt es sich insbesondere um Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure. Beispiele für solche Ester sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat oder Dodecyl(meth)acrylat.

Brauchbare Vinyl- und Alkylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat und Vinylstearat sowie die entsprechenden Allylester.

Besonders bevorzugte Monomere (a) sind n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat und Styrol.

Bei den Monomeren (b) handelt es sich vorzugsweise um die oben genannten α,β -monoethylenisch ungesättigten C₃–C₆-Carbonsäuren und der Nitrile, Amide, Mono- oder Dialkylamide und Hydroxyalkylester davon. Brauchbar sind auch die N-Vinyl-derivate von cyclischen Lactamen und die Mono- oder Dialkylaminoalkylamide der erwähnten C₃–C₆-Carbonsäuren und deren Quaternisierungsprodukte.

Besonders bevorzugte Monomere (b) sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, quarternisiertes Vinylimidazol, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylate und Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylamide.

Bevorzugte Polymerisatdispersionen sind weiterhin solche, bei denen der gewichtsmittlere Durchmesser d_w der dispergierten Polymerisatpartikel ≥ 100 nm und besonders bevorzugt ≥ 300 nm ist. Üblicherweise beträgt $d_w \leq 2000$ nm. Es ist ferner günstig, wenn die Durchmesser der dispergierten Polymerisatpartikel über einen breiten Durchmesserbereich verteilt sind.

Der d_w -Wert der Teilchengröße wird wie üblich definiert als das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) Seiten 782 bis 796, bestimmt wird. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviele Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben.

Ein geeignetes Maß zur Charakterisierung der Breite der Durchmesser-Verteilung ist der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$, wobei d_m der Durchmesser ist, der von m Gew.-% der dispergierten Polymerisatpartikel nicht überschritten wird. Vorzugsweise beträgt Q 0,5 bis 1,5. Die Herstellung von Polymerisatdispersionen mit einer derartigen Teilchenverteilungsbreite ist dem Fachmann bekannt, z. B. aus der DE-A-43 07 683.

Das Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w zu zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n der Polymerisate kann 1 bis 30 bzw. 1 bis 20 oder 1 bis 8 betragen. Das Molekulargewicht kann somit im wesentlichen einheitlich oder über eine gewisse Breite verteilt sein.

Die Herstellung der zu trocknenden Polymerisatdispersionen ist bekannt. Im allgemeinen erfolgt sie durch radikalische Polymerisation, die vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser durchgeführt wird. Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichtes können das Molekulargewicht regelnde Substanzen mitverwendet werden. Geeignete Molekulargewichtsregler sind z. B. Verbindungen, die eine Thiolgruppe und/oder eine Silangruppe aufweisen (z. B. t-Dodecyl-, n-Dodecylmercaptan oder Mercaptopropyltrimethoxysilan), Allylalkohole oder Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd etc.

Geeignete Starter sind z. B. anorganische Peroxide, wie Natriumperoxodisulfat oder Azoverbindungen. Die Polymerisation kann je nach Monomerenzusammensetzung als Lösungs- oder Emulsionspolymerisation erfolgen.

Falls die Polymerisatdispersion durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird, erfolgt dies in üblicher Weise. Im allgemeinen verwendet man ein Schutzkolloid, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Cellulosederivate oder anionische und/oder nichtionische Emulgatoren, wie ethoxylierte Mono-, Di- oder Trialkylphenole, ethoxylierte Fettalkohole und Alkali- oder Ammoniumsalze von C₈–C₁₂-Alkylsulfaten, Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter C₁₂–C₁₈-Alkanole, C₁₂–C₁₈-Alkylsulfonsäuren, C₉–C₁₈-Alkylarylsulfonsäuren und sulfonierten Alkyldiphenylethern. Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 120°C, insbesondere 70 bis 100°C.

Bei der Dispersion kann es sich um eine Primärdispersion handeln, d. h. um eine Polymerisatdispersion, die nach der Methode der radikalischen, wäßrigen Emulsionspolymerisation unmittelbar erhalten wurde. Es kann sich auch um eine Sekundärdispersion handeln, d. h. ein durch Lösungspolymerisation erhaltenes Polymerisat wird nachträglich in eine wäßrige Polymerdispersion überführt.

Die Trocknung der Polymerisatdispersion kann in üblicher Weise erfolgen, beispielsweise durch Gefriertrocknung oder vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Bei einer Sprühtrocknung wird so vorgegangen, daß die Eingangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C und die Ausgangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 80°C, liegt. Das Versprühen der wäßrigen Polymerisatdispersion im Warmluftstrom kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der Polymerisatpulver erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Die versprühte wäßrige Polymerisatdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel geführt.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte können der zu trocknenden Dispersion als wäßrige Lösung oder als Feststoff vor dem Trocknen zugesetzt werden. Handelt es sich um eine Primärdispersion, kann das Trocknungshilfsmittel vor, während und/oder nach der Emulsionspolymerisation zugegeben werden.

Neben den erfindungsgemäßen Trocknungshilfsmitteln können zusätzlich auch bekannte Trocknungshilfsmittel, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, Homopolymerisate der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure etc., mitverwendet werden. Auch Antibackmittel, wie hochdisperse Kieselsäure, die üblicherweise für die Trocknung von wäßrigen Polymerisatdispersionen verwendet werden, können eingesetzt werden, um ein Zusammenbacken des Polymerisatpulvers bei der Lagerung zu verhindern. Bei einer Sprühtrocknung werden die Antibackmittel in der Regel separat zugeführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisatpulver. Sie eignen sich als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Massen, Anstrichstoffen, Lacken, Klebstoffen, Beschich-

tungsmassen (insbesondere für Papier) und Kunstharzputzen, wie sie in der EP-A-629 650 beschrieben sind.

In besonderer Weise eignen sich die erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisatpulver zur Modifikation von mineralischen Bindebaustoffen (mörtelartige Zubereitungen), die ein mineralisches Bindemittel enthalten, das aus 70 bis 100 Gew.-% Zement und 0 bis 30 Gew.-% Gips besteht. Die erfindungsgemäße Wirkung ist dabei von der Zementart im wesentlichen unabhängig. Je nach Vorhaben können also Hochofenzement, Ölschieferzement, Portlandzement, hydrophobierter Portlandzement, Schnellzement, Quellszement oder Tonerdezement verwendet werden, wobei sich die Verwendung von Portlandzement als besonders günstig erweist. Bezüglich weiterer Angaben sei auf die DE-A 196 23 4133 verwiesen.

In typischer Weise enthalten die Trockenzusammensetzungen mineralischer Bindebaustoffe, bezogen auf die Menge an mineralischem Bindemittel, 0,1 bis 20 Gew.-% modifizierendes Polymerisatpulver.

Zur Verbesserung ihrer Verarbeitungseigenschaften setzt man den mineralischen Bindebaustoffen vielfach Cellulosederivate und Microsilica zu. Erste wirken üblicherweise verdickend und letztere bilden normalerweise Thixotropierungsmittel, die die Fließfähigkeit des wäßrigen Mörtels vor seiner Verfestigung im aufgetragenen Zustand zusätzlich erniedrigen. Calciumcarbonat und Quarzsand bilden in der Regel die übrigen Zuschläge. Durch Zusatz von Entschäumern (unter dem Aspekt "Trockenmörtel" vorzugsweise in Pulverform) kann im verfestigten Zustand ein praxisgerechter Luftporengehalt (5 bis 20 Vol.-%) des verfestigten zementösen Mörtels erreicht werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisatpulver eignen sich z. B. zur Modifizierung von zementösen Reparatur- oder Armierungsmörteln. Hierbei weisen übliche Armierungsmörtel zur Steigerung ihrer Rißüberbrückungsfähigkeit noch natürliche oder synthetische Fasern aus Materialien wie z. B. Dralon (Länge z. B. 1 bis 10 mm, längenbezogene Masse z. B. 3 bis 10 dtex) auf.

Bei höchsten Rißüberbrückungsanforderungen wird man dem zementösen Armierungsmörtel, bezogen auf enthaltenen Zement, 9 bis 20, bei geringeren Rißüberbrückungsanforderungen 4 bis 9 Gew.-% modifizierendes Polymerisatpulver zusetzen. Lediglich bei besonders geringen Rißüberbrückungsanforderungen wird sich die zugesetzte Menge an modifizierendem Polymerisatpulver, in entsprechender Weise bezogen, auf 0,1 bis 4 Gew.-% beschränken.

Typische Armierungsmörtel bestehen als mineralische Bindebaustofftrockenzubereitung aus

20 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% mineralischem Bindemittel (vorzugsweise ausschließlich Zement) 0,1 bis 20 häufig 0,1 bis 10 Gew.-% erfindungsgemäß erhältlichem, modifizierendem Polymerisatpulver, bis zu 25 Gew.-% an sich üblichen Hilfsmitteln (z. B. Entschäumer oder Verdicker) und als Restmenge Zuschlägen wie z. B. Sand, Füllstoffe (z. B. CaCO_3), Pigmente (z. B. TiO_2) natürliche und/oder synthetische Fasern.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken.

Beispiele

1. Herstellung der Dispersionen

1.1 Dispersion D1

Ein Gemisch aus

150 g Wasser

5,6 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EQ-Grad 25)

0,48 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),

3,9 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Ameisensäure-Lösung,

1,7 g Natriumhydrogencarbonat und

3,4 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Polyacrylamid-Lösung

wurde auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden zu diesem Gemisch zeitgleich beginnend und unter Aufrechterhaltung der Innentemperatur von 90°C in 2 h 742,8 g einer wäßrigen Monomeremulsion, bestehend aus

403,2 g n-Butylacrylat,

140,0 g Styrol,

11,2 g Acrylamid,

5,6 g Methacrylamid,

8,4 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),

11,5 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25) und

162,9 Wasser

und in 2,5 h eine Lösung von 3,3 g Natriumperoxodisulfat in 90 g Wasser kontinuierlich zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 120 min bei 90°C gerührt und auf 60°C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,1 g t-Butylhydroperoxid in 5,5 g Wasser wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 1 h eine Lösung von 0,6 g Natriumhydroxymethansulfonat in 15 g Wasser zugegeben und 0,5 h nachgerührt. Nach 15 min kühlte man auf Raumtemperatur ab und neutralisierte mit 4 ml einer 20 Gew.-%igen, wäßrigen Calciumhydro-

5
xid-Aufschlammung. Nach Filtration wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 55,3%, einer Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 Gew.-%igen Dispersion bei 20°C und einer Schichtdicke von 2,5 cm ("LD-Wert") von 8% und einem pH-Wert von 8,7 erhalten. Die Glasstemperatur (DSC-midpoint) des Polymerisats betrug - 15°C.

1.2 Dispersion D2

Es wurde wie bei Dispersion D1 verfahren, jedoch bestand der Monomerenemulsionszulauf aus

291,2 g n-Butylacrylat,
252,0 g Styrol,
11,2 g Acrylamid,
5,6 g Methacrylamid,
8,4 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),
11,5 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25) und
162,9 g Wasser

und es wurde anstelle von 4 ml einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Calciumhydroxid-Aufschlammung mit 3,5 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung neutralisiert. Nach Filtration wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 55,4%, einer Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 Gew.-%igen Dispersion bei 20°C und einer Schichtdicke von 2,5 cm ("LD-Wert") von 9% und einem pH-Wert von 7,3 erhalten. Die Glasstemperatur (DSC-midpoint, s. o.) des Polymerisats betrug + 15°C.

1.3 Dispersion D3

In einem Polymerisationsgefäß wurde eine Mischung aus

500 g Wasser
2,5 g Natriumacetat
2,5 g Butanol und
10 g einer ethoxylierten Cellulose (Natrosol® 250 GR)

auf die Polymerisationstemperatur von 80°C erwärmt. Dann wurden auf einmal zunächst 150 g Zulauf I und danach 10 g Zulauf II in das Polymerisationsgefäß eingetragen und 20 min bei 80°C polymerisiert. Anschließend wurde zeitgleich beginnend die Restmenge von Zulauf I (innerhalb von 3 h) und die Restmenge von Zulauf II (innerhalb von 3,5 h) unter Aufrechterhaltung der 80°C, kontinuierlich zudosiert. Danach wurde noch 1 h bei 80°C gerührt und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerdispersion betrug 50,2 Gew.-%. Ihr pH-Wert lag bei 4 und der LD-Wert (25°C) betrug 20% (0,01 gew.-%ige Verdünnung). Das dispergierte Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint) von - 2°C (DSC-midpoint) auf.

Zulauf I: 600 g Vinylpropionat
200 g tert.-Butylacrylat
200 g n-Butylacrylat

160 g eines Gemisches aus 150 g Emulgatorlösung (20 gew.-%ige wäßrige Lösung von ethoxyliertem p-Isooctylphenol mit einem EQ-Grad von 25) und 10 g eines Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid (molares Verhältnis EQ : PO = 0,7 und relatives zahlenmittleres Molekulargewicht = 3200) und
343 g Wasser

Zulauf II: 5 g Natriumperoxidsulfat in
100 g Wasser.

1.4. Dispersion D4

In einem Polymerisationsgefäß wurde eine Lösung aus

6000 g Wasser und
17 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung der Dowfax 2A1 entsprechenden grenzflächenaktiven Substanz

auf die Polymerisationstemperatur von 80°C erwärmt. Anschließend wurden nacheinander auf einmal 1087 g Zulauf I und 108 g Zulauf II ins Polymerisationsgefäß gegeben und 30 min bei 80°C polymerisiert. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung der Polymerisationstemperatur die Restmengen der Zuläufe I und II zeitgleich beginnend während 3,5 h kontinuierlich zugeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei 80°C sich selbst überlassen. Abschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 420 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion betrug 50,9%. Ihr pH-Wert lag bei 8 und der LD-Wert (25°C) betrug 46% (0,01 gew.-%ige Verdünnung). Das dispergierte Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint) von 60°C (DSC-midpoint) auf.

Zulauf I:	
12 150 g Styrol	
2250 g Butadien	
450 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von Acrylamid	
375 g Acrylsäure	5
120 g tert.-Dodecylmercaptan	
117 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung der Dowfax 2A1 entsprechenden grenzflächenaktiven Substanz	
250 g einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von Laurylalkohol und	
6033 g Wasser.	10
Zulauf II:	
150 g Natriumperoxidsulfat und	
200 g Wasser.	15

2. Herstellung der Sprühhilfsmittel

2.1 Sprühhilfsmittel S1

1,20 kg Naphthalin wurden bei 85°C vorgelegt und unter Kühlen mit 1,18 kg konzentrierter Schwefelsäure derart versetzt, daß die Innentemperatur stets unter 150°C lag. Nach beendeter Zugabe ließ man 5 h bei 140 bis 150°C Innentemperatur nachreagieren. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C abgekühlt und unter Einhaltung einer Innentemperatur von 50 bis 55°C portionsweise mit 0,80 kg einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Formaldehyd-Lösung versetzt. Nach beendeter Zugabe gab man sofort 0,70 kg vollentsalztes Wasser hinzu, heizte auf 100°C auf und ließ 5 h bei dieser Temperatur weiterreagieren. Dann kühlte man auf 65°C ab und gab 0,80 kg einer 35 Gew.-%igen Calciumhydroxid-Aufschlämmung in vollentsalztem Wasser hinzu. Man filtrierte über ein 200-µm-Sieb ab und erhielt 2,1 kg einer wäßrigen Lösung S1 mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und einem pH-Wert von 8,0.

2.2 Sprühhilfsmittel SV2 (Vergleichs-Sprühhilfsmittel)

Es wurde wie bei S1 verfahren, jedoch betrug die Kondensationszeit bei 100°C nach Zugabe der wäßrigen Formaldehyd-Lösung jetzt 8 h. Man erhielt 2,0 kg einer wäßrigen Lösung SV2 mit einem Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,9.

2.3 Sprühhilfsmittel S3

Es wurde wie bei S1 verfahren, jedoch erfolgte die Neutralisation statt mit Calciumhydroxid-Schlämme jetzt mit 3,0 kg einer 5 Gew.-%igen Natronlauge. Man erhielt 6,7 kg einer wäßrigen Lösung S3 mit einem Feststoffgehalt von 32 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,9.

2.4 Sprühhilfsmittel S4

Die wäßrige Lösung S3 wurde mit konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1,5 eingestellt und mit 500 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 kg vollentsalztem Wasser, das mit 20 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt worden war, extrahiert. Die vereinigte wäßrige Phase besaß einen Feststoffgehalt von 31% und einen pH-Wert von 7,8.

Die Sprühhilfsmittel wurden hinsichtlich ihrer Molekulargewichte mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Die Diskriminierung erfolgte an 3 nacheinander geschalteten Säulen (l = 300 mm, d = 8 mm), die mit einem 10 µ-Filter ausgerüstet und die mit Polymeren definierter Porosität beschickt waren (HEMA BIO der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz mit 40, 100 und 1000 Å). Als mobile Phase diente eine Mischung aus 60 Gew.-% einer 0,1 M Lösung von Natriumnitrat, 30 Gew.-% Tetrahydrofuran (p.a.) und 10 Gew.-% Acetonitril (p.a.). Als interner Standard für die Flußkorrektur wurde 1% Aceton zugesetzt. Die Proben wurden mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,5 Gew.-% verdünnt und bei einem Fluß von 1,50 ml/min und einer Temperatur von 60°C chromatographiert. Die Detektion erfolgte UV-spektrometrisch bei einer Wellenlänge von 254 nm. Zur Kalibrierung wurden Polystyrolsulfonate (Na-Salz M = 1370 — 1010 000 Dalton) sowie Naphthalinmono-, -di- und -trisulfonsäure-Natriumsalze verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Trocknungs- hilfsmittel	M_n [g/mol]	M_v [g/mol]	M_v/M_n	$m > 10000$ g/mol [Gew.-%] ²	Naphthalin- sulfonsäure ³ [Gew.-%]	Kondensat [Gew.-%]
S1	900	6.800	7,6	18	13	79
SV2 ¹	2.200	30.000	13,6	50	12	88
S3	800	6.500	8,1	16	21	79
S4	800	6.500	8,1	16	21	79

¹ Vergleichstrocknungsmittel

² Anteil an Kondensaten mit Molmassen oberhalb 10.000 g/mol

³ Anteil an nicht umgesetzter Naphthalinsulfonsäure

3. Herstellung der erfindungsgemäßen und der Vergleichspolymerisatpulver

Für die Herstellung der trockenen Polymerisatpulver wurden die Polymerisat-Dispersionen auf einen Feststoffgehalt von 40%, die Sprühhilfsmittel auf einen Feststoffgehalt von 20% verdünnt. Dann gab man rasch und unter kräftigem Rühren die Dispersion zum Sprühhilfsmittel und stellte gegebenenfalls mit vollentsalztem Wasser einen Feststoffgehalt der Mischung von 35% ein. Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Minor-Labortrockner der Fa. GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro) mit Scheiben- oder Zweistoffdüsenzerstäubung bei einer Turm-Eingangstemperatur von 130°C und einer Turm-Ausgangstemperatur von 60°C (Leistung: ca. 2 kg Sprühspeise/h). Als Anti-Blockmittel wurden gleichzeitig mit der Sprühspeise ca. 2,0–3,0 Gew.-% (bezogen auf feste Polymerisat-Mischung) einer feinteiligen Kieselsäure in die Trocknungskammer zudosiert. Mengenverhältnisse, die Trocknungsbedingungen sowie deren Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Redispersierbarkeit der Polymerisatpulver wurde wie nachfolgend beschrieben untersucht:

In eine Glasflasche werden 90 g vollentsalztes Wasser eingewogen und 10 g Pulver zugegeben. Die Mischung wird mit einem Ultra-Turrax 1 min bei 9500 U/min gerührt und in einen Meßzylinder gefüllt. Der mit einem Kunststoffstopfen verschlossene Meßzylinder wird unbewegt 72 h gelagert. Die Redispersion wird anschließend gut geschüttelt und über ein 72-µm-Sieb filtriert. Das Sieb wird 12 h bei 80°C im Trockenschrank gelagert und der prozentuale Anteil des trockenen Koagulats an der eingewogenen Pulvermenge (10 g) bestimmt.

Tabelle 2

Ergebnisse der Sprühtrocknung

Pulver	Disper- sion	Sprühhilfs- mittel ^{a)}	Wandbelag	Pulver- ausbeute	Koagulat ^{b),c)}
P1	D1	10 Tl S1	gering	88%	0,1%
P2	D2	10 Tl S1	"	93%	0,4%
P3	D3	10 Tl S1	"	90%	0,6%
P4	D4	10 Tl S1	"	80%	0,3%
P5	D2	7,5 Tl S1 5 Tl PVA ^{d)}	"	79%	0,3%
PV6	D2	10 Tl SV2	wattig	70%	32,9%

a) als Feststoff, bezogen auf 100 Tl festes Polymerisat

b) bei Feststoffgehalt 10% nach 72 h

c) über ein 72 µm Sieb abfiltriertes Koagulat, getrocknet bei 80°C über Nacht im Vergleich zu redispersierter Pulvermenge

d) PVA = Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst AG mit einem Verseifungsgrad von $87,7 \pm 1,0$ mol% und einer Viskosität nach DIN 53015 eine 4 Gew.-%ige Lösung in Wasser bei 20°C von $4,0 \pm 0,5$ mPa·s

Patentansprüche

1. Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n < 1500$ Dalton oder deren Salzen als Hilfsmittel bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen. 5
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 700 bis 1250 Dalton und eine Verteilung M_w/M_n im Bereich von 5 bis 15 aufweisen.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten mit Molmassen oberhalb 10 000 Dalton weniger als 25 Gew.-% an der Gesamtmenge des Kondensationsprodukts ausmacht. 10
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalimetallsalze oder der Ammoniumsalze eingesetzt werden.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymerisat der Dispersion eine Glastemperatur unterhalb 65°C aufweist. 15
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polymerisat aufgebaut ist
 - a) 80 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter vinylaromatischen Verbindungen, Estern α,β -ungesättigter C_3-C_6 -Carbonsäuren oder C_4-C_6 -Dicarbonsäuren mit C_1-C_{12} -Alkanolen, Vinyl oder Allylestern von C_1-C_{12} -Carbonsäuren und Butadien sowie 20
 - b) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines weiteren Monomers, das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Bindung aufweist.
7. Verwendung gemäß Anspruch 6, wobei das Monomer a) ausgewählt ist unter n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Styrol.
8. Verwendung gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das Monomer b) ausgewählt ist unter (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethyl(meth)acrylat und/oder Hydroxypropyl(meth)acrylat. 25
9. Verfahren zur Trocknung von Polymerisatdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trocknungshilfsmittel wenigstens eines der in den Ansprüchen 1 bis 4 definierten Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet. 30
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Trocknungshilfsmittel, bezogen auf das Polymerisat verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Polymerisats durch Sprühtrocknung erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Eingangstemperatur des Warmluftstroms 100 bis 200°C und die Ausgangstemperatur 60 bis 80°C beträgt. 35
13. Polymerisatpulver, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12.
14. Polymerisatpulver gemäß Anspruch 13, umfassend eine Polymerisatdispersion, wie sie durch einen der Ansprüche 5 bis 8 definiert wird.
15. Polymerisatpulver gemäß Anspruch 13 oder 14, umfassend ein Trocknungshilfsmittel, wie es durch die Ansprüche 1 bis 4 definiert wird. 40
16. Verwendung des Polymerisatpulvers nach Anspruch 14 oder 15 als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Massen, Anstrichstoffen, Lacken, Klebstoffen, Beschichtungsmassen und Kunstharzputzen sowie zur Modifizierung von mineralischen Baustoffen.
17. Mineralische Bindebaustoffe, enthaltend ein Polymerisatpulver gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15. 45
18. Mineralische Bindebaustoffe nach Anspruch 17 in Form einer Trockenmörtelzubereitung, bestehend aus 20 bis 60 Gew.-% mineralischem Bindemittel, 0,1 bis 20 Gew.-% Polymerisatpulver gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, bis zu 25 Gew.-% üblichen Hilfsmitteln und als Restmenge Zuschläge wie Sand, Füllstoffe, Pigmente, 50 natürliche Fasern und/oder synthetische Fasern.

55

60

65

- Leerseite -